

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C04B 24/26 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/30992 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07714 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 53 489.2 19. November 1998 (19.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÄRZSCHEL, Reinhard [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 7, D-84489 Burghausen (DE). MAYER, Theo [DE/DE]; Oberjulfachring 10, D-84387 Julbach (DE). WEITZEL, Hans-Peter [DE/DE]; Sonnenstrasse 8, D-84571 Reischach (DE). (74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, JP, KR, MX, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (54) Title: UTILISATION OF PROTECTIVE COLLOID-STABILISED AROMATIC VINYL-1,3-DIENE-COPOLYMERS IN ADHESIVE FORMULATIONS USED IN THE BUILDING INDUSTRY (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SCHUTZKOLLOID-STABILISIERTEN VINYLAROMAT-1,3-DIEN-MISCHPOLYMERISATEN IN BAUKLEBER-REZEPTUREN (57) Abstract <p>The invention relates to the utilisation of aqueous polymer dispersions or of polymer powders which can be redispersed in water and which are based on protective colloid-stabilised aromatic vinyl-1,3-diene-copolymers in adhesive formulations used in the building industry, whereby the polymer dispersions and the polymer powders are produced by emulsion polymerisation of a mixture containing at least one aromatic vinyl and at least one 1,3-diene in the presence of one or more protective colloids and without using an emulsifier and by optionally drying of the aqueous polymer dispersion obtained thereby.</p> (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispersierbaren Polymerpulvern auf der Basis von Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisaten in Baukleberrezepturen, wobei die Polymerdispersionen und die Polymerpulver durch Emulsionspolymerisation eines Gemisches enthaltend mindestens einen Vinylaromaten und mindestens ein 1,3-Dien, in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden und unter Ausschluß von Emulgator, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Polymerdispersion, erhalten werden.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | Republik Mazedonien | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | Amerika |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | Korea | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Verwendung von Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisaten in Baukleber-Rezepturen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisaten in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispersierbaren Polymerpulvern in Baukleberrezepturen, speziell solchen für Fliesenkleber und Vollwärmeschutzkleber.

Fliesenkleber auf zementärer Basis werden heute in großen Mengen hergestellt und stellen den Standard dar. Mit zementären Klebern ist es möglich wasserfeste und frostsichere Kleber herzustellen, die durch Modifikation mit unterschiedlichen Mengen an Kunststoff bezüglich Haftung und Flexibilität den notwendigen Anforderungen angepasst werden. Durch den Kunststoffzusatz wird eine deutliche Verbesserung der Verarbeitungssicherheit erreicht, die den Siegeszug der einkomponentigen Trockenmörtel ermöglicht hat.

Voraussetzung für den Einsatz von Polymeren zur Modifikation von Trockenmörteln ist deren Vorliegen als in Wasser redispersierbare Pulver. Fliesenkleber-Zusammensetzungen mit redispersierbaren Polymerpulvern auf der Basis von Vinylester- und Acrylsäureester-Polymerisaten sind aus der EP-A 722917 bekannt. Die Verwendung von hydrophoben Polymerisaten auf der Basis von Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisaten ist darin nicht beschrieben.

In der DE-A 2148456 (GB-A 1407827) werden wässrige Dispersionen von Styrol-1,3-Butadien-Mischpolymerisaten, welche zur Verbesserung der Naßhaftung Silanolgruppen enthalten und im Emulsionspolymerisations-Verfahren in Gegenwart von Emulgatoren hergestellt worden sind, für wässrige Baukleber-Zusammensetzungen empfohlen. Aufgrund des Emulgatoranteils zeigen Emulgator-stabilisierte Dispersionen reduzierte Bindekraft, insbesondere nach Naßlagerung. Durch die Copolymerisation von Alkoxyvinylsilanen läßt sich zwar die Naßhaftung der emulgatorhaltigen Dispersionen verbessern, in vielen Fällen ist aber

die Copolymerisation von solchen, relativ teuren Comonomeren nicht erwünscht.

Die EP-B 182628 betrifft die Verwendung von wässrigen Emulsio-
nen von carboxylfunktionellen und silanolfunktionellen Styrol-
Butadien-Mischpolymerisaten, die Zinkammoniumkomplexe enthal-
ten, als Fliesenkleber. Nachteilig ist hierbei, daß lediglich
bei Copolymerisation von Alkoxyvinylsilanen und in Anwesenheit
von Komplexsalzen Klebemittel mit ausreichender Wasserbestän-
digkeit erhalten werden.

Aus der WO-A 97/38042 und der DE-A 19710380 sind Redisper-
sionspulver auf der Basis von carboxylierten Styrol-Butadien-
Copolymerisaten bekannt, welche in Gegenwart von Emulgator
hergestellt worden sind und mit einem speziellen Gemisch aus
Polyvinylalkohol und dem Salz eines Additionsproduktes aus
Sulfosuccinamat und Maleinsäure versprüht wird. Nachteilig ist
wie bei allen klassischen, emulgatorstabilisierten Pulvern,
daß ohne die Copolymerisation von carboxylfunktionellen Mono-
meren und ohne die Verwendung von speziellen Verdüsungshilfen
keine redispergierbaren Pulver erhalten werden.

Es bestand somit die Aufgabe, Baukleber auf der Basis von
wässrigen Dispersionen und in Wasser redispergierbaren Pulvern
von Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymeren zur Verfügung zu stellen,
welche im Falle der Pulver auch ohne die Copolymerisation von
funktionellen Comonomeren redispergierbar sind und ohne die
Verwendung von speziellen Agentien gute Klebeeigenschaften bei
der Verwendung als Baukleber aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wässrigen Po-
lymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpul-
vern auf der Basis von Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaro-
mat-1,3-Dien-Mischpolymerisaten in Baukleberrezepturen, wobei
die Polymerdispersionen und die Polymerpulver durch Emulsi-
onspolymerisation eines Gemisches enthaltend mindestens einen
Vinylaromaten und mindestens ein 1,3-Dien, in Gegenwart von
einem oder mehreren Schutzkolloiden und unter Ausschluß von

Emulgator, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Polymerdispersion, erhalten werden.

Geeignete Vinylaromaten sind Styrol und Methylstyrol, vorzugsweise ist Styrol copolymerisiert. Beispiele für 1,3-Diene sind 1,3-Butadien und Isopren, bevorzugt wird 1,3-Butadien. Im allgemeinen enthalten die Copolymerisate 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, Vinylaromat und 20 bis 80 Gew.-%, 1,3-Dien, wobei gegebenenfalls noch weitere Monomere enthalten sein können, und sich die Angaben in Gewichtsprozent jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Gegebenenfalls können noch bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerphase, weitere mit Vinylaromaten und 1,3-Dienen copolymerisierbare Monomere wie Ethylen, Vinylchlorid, (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen oder Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen copolymerisiert sein.

Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymerisiert sein. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl- und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Ge-

eignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comonomere wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Ethoxy- und Ethoxypropylenglykoether-Reste enthalten sein können. Genannt seien auch Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat.

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, daß im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur T_g von -70°C bis $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise -50°C bis $+50^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt -20°C bis $+40^{\circ}\text{C}$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew%/100) des Monomers n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Grad Kelvin des Homopolymers des Monomer n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), modifizierte Stärken wie Stärkeether, beispielsweise Hydroxyalkyletherstärken, Dextrine und Cyclo-dextrine, Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate.

Bevorzugt sind Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Geeignet sind auch hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas. Beispiele hierfür sind teilverseifte Copolymerisate von Vinylacetat mit hydrophoben Comonomeren wie Isopropenylacetat, Vinylpivalat, Vinylethylhexanoat, Vinylester von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen, Dialkylmaleinate und Dialkylfumarate wie Diisopropylmaleinat und Diisopropylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether wie Vinylbutylether, Olefine wie Ethen und Decen. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylacetats, wobei die hydrophob modifizierten Polyvinylalkohole eine Oberflächenspannung von < 40 mN/m, in 2 %-iger wässriger Lösung erzeugen. Es können auch Gemische der genannten Polyvinylalkohole eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden die teilverseiften Polyvinylacetate mit Vinylalkohol-Einheiten und Einheiten von Vinylestern von alpha-verzweigten Carbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen in den genannten Mengen. Beispiele für derartige Vinylester sind solche, welche als Versaticsäurevinylester von der Fa. Shell unter den Bezeichnungen VeoVa^R5, VeoVa^R9, VeoVa^R10 und VeoVa^R11 angeboten werden. Weitere geeignete Polyvinylalkohole sind teilverseifte, hydrophobierte Polyvinylacetate, die durch polymeranaloge Umsetzung, beispielsweise Acetalisierung der Vinylalkoholeinheiten mit C₁- bis C₄-Aldehyden wie Butyraldehyd erhalten werden. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylacetats. Der Hydrolysegrad beträgt von 80 bis 95 Mol%, vorzugsweise 85 bis 94 Mol%, die Höppler-viskosität (DIN 53015, Methode nach Höppler, 4 %-ige wässrige Lösung) von 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 2 bis 25 mPas.

Am meisten bevorzugt werden Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol% und einer Höpplerviskosität, in 4%-iger wässriger Lösung von 2 bis 25 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015) und deren Kombinationen mit den genannten, hydrophob modifizierten Polyvinylestern in einem Gewichtsverhältnis von 10/1 bis 1/10. Die genannten Schutzkolloide sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich.

Die Herstellung der schutzkolloidstabilisierten Polymerpulver erfolgt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, wobei die Polymerisationstemperatur im allgemeinen 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C beträgt. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren wie Ethylen oder Vinylchlorid kann auch unter Druck, im allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen, beispielsweise Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril, anorganische Initiatoren wie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumhydroxymethansulfinat, Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Die Stabilisierung des Polymerisationsansatzes erfolgt mittels der genannten Schutzkolloide ohne zusätzliche Emulgatoren. Vorzugsweise wird der Schutzkolloid-Anteil dabei teilweise vorgelegt und teilweise nach Initiierung der Polymerisation zudosiert. Im allgemeinen wird in Gegenwart von 1 bis 25 Gew.-% Schutzkolloid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, polymerisiert. Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden

und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Ein geeignetes Herstellungsverfahren ist beispielsweise in der PCT-Anmeldung PCT/EP98/06102 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung Teil dieser Anmeldung sein soll.

5

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, daß die Bauklebereigenschaften bezüglich deren Verarbeitbarkeit und Haftung stark vom Grad der Vernetzung der 1,3-Dien-Einheiten im Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisat abhängen. Der Grad der Vernetzung kann mittels Polymerisationsreglern gesteuert werden, beispielsweise mittels n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd, welche im allgemeinen während der Polymerisation zudosiert werden. Als Optimum für den Vernetzungsgrad der Basispolymerisate wurde der Bereich von 60 bis 80 % ermittelt, das heißt 60 bis 80 Gew.-% der polymeren Anteile sind in Tetrahydrofuran unlöslich. Zur Einstellung des Vernetzungsgrades wird in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung, das heißt des 1,3-Diengehaltes und abhängig von den Polymerisationsbedingungen, speziell der Polymerisationstemperatur die Reglermenge so gewählt, daß der gewünschte Vernetzungsgrad erhalten wird. Im allgemeinen werden dazu 0.2 bis 2.5 Gew.-% Regler, bezogen auf die Comonomermenge, eingesetzt.

10

15

20

25

30

35

Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiierte Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schlep gasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden. Die damit erhältlichen wässrigen Dispersionen enthalten im allgemeinen 1 bis 25 Gew.-% Schutzkolloid, bezogen auf den Polymeranteil, und haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 65 Gew.-%.

Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen Dispersionen getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühtrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 70°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

Die Gesamtmenge an Schutzkolloid vor dem Trocknungsvorgang soll vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil betragen. Zur Gewährleistung der Redispergierbarkeit ist es in der Regel erforderlich der Dispersion vor der Trocknung weitere Schutzkolloide als Verdüsungshilfe zuzugeben. In der Regel beträgt der Anteil an Schutzkolloid vor der Verdüsung der Dispersion 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion.

Geeignete Verdüsungshilfen sind teilverseifte Polyvinylacetate; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), modifizierte Stärken wie Stärkeether, beispielsweise Hydroxyalkyletherstärken; Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Bevorzugt werden als Verdüsungshilfe teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol%, einer Höppler-Viskosität von 1 bis 30 mPas, welche gegebenenfalls wie oben angegeben hydrophob modifiziert sein können.

Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Pul-
5 ver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, versetzt werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Silicate
10 mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 10 µm.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können bei der Verdüsung weitere Zusätze zugegeben werden. Weitere,
15 in bevorzugten Ausführungsformen enthaltene, Bestandteile von Dispersionspulverzusammensetzungen sind beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel.

Zur Herstellung der Baukleber wird die Polymerdispersion bzw. das Polymerpulver-Zusammensetzung mit den weiteren Rezepturbestandteilen wie Zement, Füllstoff und weiteren Zuschlägen in geeigneten Mischern gemischt und homogenisiert. Die Dispersionspulver-Zusammensetzung kann gegebenenfalls auch in Form
20 einer wässrigen Redispersion auf der Baustelle zugegeben werden (2-Komponenten-Kleber). Vorzugsweise wird eine Trockenmischung hergestellt und das zur Verarbeitung erforderliche Wasser unmittelbar vor der Verarbeitung hinzugefügt. Bei der Herstellung von pastösen Bauklebern wird zunächst der Wasseran-
25 teil vorgelegt, die Dispersion zugegeben und abschließend die Feststoffe eingerührt.
30

Die Dispersionen bzw. Pulver eignen sich zur Verwendung in zementhaltigen Baukleberrezepturen. Typische Rezepturen enthalten
35 5 bis 80 Gew.-% Zement, 5 bis 80 Gew.-% Füllstoffe wie Quarzsand, Calciumcarbonat oder Talkum, 0.1 bis 2 Gew.-% Verdickungsmittel wie Celluloseether, Schichtsilikate, Polyacrylate, 0.5 bis 60 Gew.-% der Schutzkolloid-stabilisierten Viny-

laromat-1,3-Dien-Mischpolymerisate in Form der Polymerdispersion bzw. des Polymerpulvers und gegebenenfalls weitere Additive zur Verbesserung von Standfestigkeit, Verarbeitbarkeit, offener Zeit und Wasserfestigkeit. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei immer auf 100 Gew.-% Trockenmasse der Rezeptur. Die genannten zementhaltigen Baukleberrezepturen finden vor allem bei der Verlegung von Fliesen aller Art (Steingut, Steinzeug, Feinsteinzeug, Keramik, Naturfliesen) im Innen- und Außenbereich als Fliesenkleber Verwendung und werden vor deren Verwendung noch mit der entsprechenden Menge Wasser angerührt.

Die Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisate eignen sich auch zur Verwendung in zementfreien Baukleberrezepturen, beispielsweise mit der entsprechenden Menge Gips als anorganischem Bindemittel in der obengenannten Rezeptur. Die zementfreien Baukleberrezepturen finden vor allem bei der Verlegung von Fliesen aller Art (Steingut, Steinzeug, Feinsteinzeug, Keramik, Naturfliesen) im Innenbereich als Fliesenkleber und bei der Verklebung von Polystyrolplatten auf Fassaden als Vollwärmeschutzkleber Verwendung.

Die wässrigen Dispersionen der Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisate werden insbesondere in pastösen Baukleber-Rezepturen der oben beschriebenen Zusammensetzung bezüglich anorganischem Bindemittel, Füllstoff und Verdicker eingesetzt. Pastöse Baukleber werden vor allem als Fliesenkleber und als Vollwärmeschutzkleber eingesetzt.

Es wurden folgende Dispersionspulver auf deren Eignung als Baukleber getestet:

Vergleichsbeispiel 1:

Dispersionspulver auf Basis eines in Gegenwart von Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 88 Mol%, Höppler-Viskosität 4 mPas) polymerisierten Styrol-Butylacrylat-Copolymerisats mit einem Styrol-Gehalt von 45 Gew.-% und einem Butylacrylat-Gehalt von 55 Gew.-%.

Beispiele 2 bis 6:

Dispersionspulver auf Basis eines in Gegenwart von Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 88 Mol%, Höppler-Viskosität 4 mPas) polymerisierten Styrol-Butadien-Copolymerisats mit einem Styrol-Gehalt von 65 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 35 Gew.-% und den in der Tabelle angegebenen Vernetzungsgrade.

10 Anwendungstechnische Prüfung:

Bestimmung des Röhrenabsatz:

Zur Bestimmung des Absatzverhaltens wurden jeweils 50 g des Dispersionspulvers in 50 ml Wasser redispergiert, danach auf 0.5 % Festgehalt verdünnt und die Absatzhöhe an Feststoff von 100 ml dieser Redispergation in eine graduierte Röhre gefüllt und das Absetzen nach 1 Stunde und nach 24 Stunden gemessen.

Bestimmung der Blockfestigkeit:

Zur Bestimmung der Blockfestigkeit wurde das Dispersionspulver in ein Eisenrohr mit Verschraubung gefüllt und danach mit einem Metallstempel belastet. Nach Belastung wurde im Trockenschrank 16 Stunden bei 50°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Pulver aus dem Rohr entfernt und die Blockstabilität qualitativ durch Zerdrücken des Pulver bestimmt. Die Blockstabilität wurde wie folgt klassifiziert:

- 1 = sehr gute Blockstabilität
- 2 = gute Blockstabilität
- 3 = befriedigende Blockstabilität
- 4 = nicht blockstabil, Pulver nach Zerdrücken nicht mehr rieselfähig.

Bestimmung der Vernetzung:

Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wurde von der nach der Polymerisation erhaltenen Polymerdispersion ein Film gegossen und der lufttrockene Film anschließend 5 Minuten bei 150°C im Trockenschrank getempert. Der getemperte Film wurde in Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen und anschließend 6 Stunden

lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wurde ein Teil der klaren Lösung genommen und nach Entfernung des Lösungsmittels der lösliche Anteil bestimmt. Der in THF unlösliche Anteil wurde aus der Einwaage und dem löslichen Anteil errechnet.

5

Zur Testung der Verarbeitbarkeit und der Klebeeigenschaften wurden die Dispersionspulver in der folgenden Fliesenkleber-Rezeptur verarbeitet. Die Trockenbestandteile wurden dazu in einem Mörtelmischer vorgelegt, der Wasseranteil zugegeben und das Gemisch anschließend verrührt.

10

Fliesenkleber-Rezeptur:

| | |
|-------------------|---|
| 350 Gew.-Teile | Zement |
| 58 Gew.-Teile | Quarzsand Nr. 9a |
| 15 578 Gew.-Teile | Quarzsand Nr. 12 |
| 4 Gew.-Teile | Verdickungsmittel (Walocel MKX 40000PF50) |
| 10 Gew.-Teile | Dispersionspulver |
| 240 Gew.-Teile | Wasser |

20 Prüfung des Verarbeitungsverhaltens:

Das Verarbeitungsverhalten der Fliesenkleber wurde direkt nach deren Herstellung und eine Stunde später beurteilt. Dazu wurden die Kleberzubereitungen auf eine Konsistenz eingestellt, die das Abrutschen einer Fliese mit 10 x 10 cm² auf einem nichtsaugenden Untergrund (weitere Fliese) verhindert. Beurteilt wurde die Leichtgängigkeit beim Kleberauftrag, der Viskositätsanstieg während der einen Stunde Wartezeit und das optische Erscheinungsbild (Blasenbildung) unmittelbar nach Herstellung und nach einer Stunde. Die Beurteilung erfolgte qualitativ mit einem Notensystem von 1 bis 6.

25

30

Bestimmung der Haftzugfestigkeiten:

Zur Prüfung der Haftzugfestigkeit wurden die Fliesenkleber mit einer 5 mm Zahnpachtel auf Betonplatten aufgezogen. Danach wurden 5 x 5 cm² Steinzeugfliesen eingelegt und 30 Sekunden lang mit einem 2 kg schweren Gewicht beschwert. Anschließend wurden die Fliesen unter den folgenden Bedingungen gemäß DIN CEN 1897 gelagert:

35

28 T: 28 Tage Normklima (DIN 50014, 23 °C, 50 % Luftfeuchte).

7T/21N: 7 Tage Normklima und 21 Tage Naßlagerung in Wasser (20°C).

14T/14TS: 14 Tage Normklima, 14 Tage Trockenschrank bei 70°C,
1 Tag Normklima.

Frost-Tau: 7 Tage Normklima, 21 Tage Naßlagerung, 25 Frost-Tau-Zyklen (Frostlagerung bei mind. -15°C, Wasserlagerung bei ca. 12°C).

Die Haftzugfestigkeit wurde gemäß DIN 18156 nach der Lagerung mit einem Abzugsgerät der Firma Herion mit einer Laststeigerungsrate von 250 N/s bestimmt. Die Meßwerte in N/mm² sind in Tabelle 1 angegeben und stellen Mittelwerte aus 5 Messungen dar.

Tabelle 1:

| Bei- spiel | Röhren- Absitz (cm) 1 h/24 h | Block fe- stig- keit | Tg °C | Ver- net- zung [%] | Verar- beitung | 28T N/mm2 | 7T/21N N/mm2 | 14T/14TS +70°C N/mm2 | Frost- Tau N/mm2 |
|---------------|------------------------------------|-------------------------------|----------|-----------------------------|-------------------|--------------|-----------------|----------------------------|------------------------|
| V.Bsp.1 | 0.4/0.9 | 2 | 7 | - | 3 | 1.15 | 0.78 | 0.31 | 0.61 |
| Bsp.2 | 0.6/2.3 | 3 | 8 | 45 | 3 | 1.21 | 0.69 | 0.21 | 0.61 |
| Bsp.3 | 0.4/1.3 | 2 | 10 | 63 | 2 | 1.23 | 0.79 | 0.32 | 0.86 |
| Bsp.4 | 0.2/1.0 | 2 | 10 | 70 | 2 | 1.44 | 1.05 | 0.49 | 1.15 |
| Bsp.5 | 0.4/0.7 | 2 | 9 | 78 | 3 | 1.32 | 1.03 | 0.41 | 1.12 |
| Bsp.6 | 0.2/1.0 | 2 | 10 | 85 | 3 | 1.10 | 0.89 | 0.34 | 0.98 |

Die Schutzkolloid-stabilisierten Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisaten zeigen auch ohne die Copolymerisation von funktionellen Comonomeren hervorragende Redispergierbarkeit und Blockfestigkeit. Die mechanische Festigkeit der damit hergestellten Verklebungen ist insbesondere bei einem Vernetzungsgrad von 60 bis 80 % hervorragend.

Patentansprüche:

1. Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern auf der Basis von Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisaten in Baukleberrezepturen, wobei die Polymerdispersionen und die Polymerpulver durch Emulsionspolymerisation eines Gemisches enthaltend mindestens einen Vinylaromaten und mindestens ein 1,3-Dien, in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden und unter Ausschluß von Emulgator, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Polymerdispersion, erhalten werden.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylaromat 20 bis 80 Gew.-% Styrol und als 1,3-Dien 20 bis 80 Gew.-% 1,3-Butadien, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Comonomere polymerisiert werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Schutzkolloide ein oder mehrere Polyvinylalkohole, Stärken, modifizierte Stärken wie Stärkeether, Dextrine und Cyclodextrine, Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate eingesetzt werden.
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Schutzkolloide ein oder mehrere, gegebenenfalls hydrophob modifizierte, Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas eingesetzt werden.
5. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzungsgrad der Vinylaromat-1,3-Dien-Mischpolymerisate von 60 bis 80 % beträgt.

6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Baukleberrezeptur als zementhaltiger oder zement-
freier, gegebenenfalls pastöser, Fliesenkleber verwendet
5 wird.

7. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Baukleberrezeptur als zementhaltiger oder zement-
freier, gegebenenfalls pastöser, Vollwärmeschutzkleber
10 verwendet wird.

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| P, X | WO 99 16794 A (BASTELBERGER THOMAS ;HAERZSCHEL REINHARD (DE); MAYER THEO (DE); WA) 8 April 1999 (1999-04-08) page 7, line 14 -page 9, line 37 page 15, line 25 -page 16, line 33 | 1 |
| A | EP 0 723 975 A (ELOTEX AG) 31 July 1996 (1996-07-31) page 5, line 19 - line 33; claims 1,23,24; example 1 page 7, line 14 - line 24 | 1 |
| A | EP 0 671 420 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 13 September 1995 (1995-09-13) page 2, line 34 -page 3, line 46; claims 1,6; table 1 | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2000

Date of mailing of the international search report

24/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rauscher, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07714

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9916794 | A | 08-04-1999 | NONE | |
| EP 0723975 | A | 31-07-1996 | DE 19502435 A | 01-08-1996 |
| | | | AT 179993 T | 15-05-1999 |
| | | | CA 2168157 A | 27-07-1996 |
| | | | DE 69602384 D | 17-06-1999 |
| | | | DE 69602384 T | 13-01-2000 |
| | | | JP 2831317 B | 02-12-1998 |
| | | | JP 8239539 A | 17-09-1996 |
| | | | NO 960299 A | 29-07-1996 |
| | | | US 5959029 A | 28-09-1999 |
| EP 0671420 | A | 13-09-1995 | DE 4407842 A | 14-09-1995 |
| | | | ZA 9501905 A | 11-12-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Internationales Abzeichen

PCT/EP 99/07714

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B24/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| P, X | WO 99 16794 A (BASTELBERGER THOMAS ;HAERZSCHEL REINHARD (DE); MAYER THEO (DE); WA) 8. April 1999 (1999-04-08) Seite 7, Zeile 14 -Seite 9, Zeile 37 Seite 15, Zeile 25 -Seite 16, Zeile 33 | 1 |
| A | EP 0 723 975 A (ELOTEX AG) 31. Juli 1996 (1996-07-31) Seite 5, Zeile 19 - Zeile 33; Ansprüche 1,23,24; Beispiel 1 Seite 7, Zeile 14 - Zeile 24 | 1 |
| A | EP 0 671 420 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 13. September 1995 (1995-09-13) Seite 2, Zeile 34 -Seite 3, Zeile 46; Ansprüche 1,6; Tabelle 1 | 1 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2000

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rauscher, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 99/07714

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9916794 A | 08-04-1999 | KEINE | |
| EP 0723975 A | 31-07-1996 | DE 19502435 A | 01-08-1996 |
| | | AT 179993 T | 15-05-1999 |
| | | CA 2168157 A | 27-07-1996 |
| | | DE 69602384 D | 17-06-1999 |
| | | DE 69602384 T | 13-01-2000 |
| | | JP 2831317 B | 02-12-1998 |
| | | JP 8239539 A | 17-09-1996 |
| | | NO 960299 A | 29-07-1996 |
| | | US 5959029 A | 28-09-1999 |
| EP 0671420 A | 13-09-1995 | DE 4407842 A | 14-09-1995 |
| | | ZA 9501905 A | 11-12-1995 |